

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-508885

(43) 公表日 平成10年(1998)9月2日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C 08 F 20/04  
14/00  
16/12  
20/10  
20/42

識別記号

F I

C 08 F 20/04  
14/00  
16/12  
20/10  
20/42

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-516158  
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)11月8日  
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)5月9日  
(86) 國際出願番号 PCT/US95/14428  
(87) 國際公開番号 WO96/15157  
(87) 國際公開日 平成8年(1996)5月23日  
(31) 優先権主張番号 PM9303  
(32) 優先日 1994年11月9日  
(33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

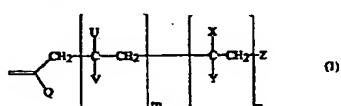
(71) 出願人 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・  
アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国 19898 デラウェア州  
ウィルミントン マーケット ストリート  
1007  
(71) 出願人 カモンウェルス サイエンティフィック  
アンド インダストリアル リサーチ オ  
ーガニゼーション  
オーストラリア 3169 ヴィクトリア州  
クレイトンベイビュー アヴェニュー(番地  
なし)  
(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー合成

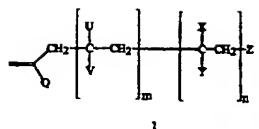
(57) 【要約】

選択したビニルモノマー、ビニル未端化合物およびフリーラジカルを接触させることによる、一般式 (I) を有する狭い多分散性のブロックポリマー、ホモポリマーおよびコポリマーの合成方法であり、該合成方法では、ビニルモノマー、ビニル未端化合物およびフリーラジカルのモル比を互いに調節することにより、ポリマー製造の有効な調節が達成され、それによりポリマーが製造される。



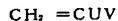
## 【特許請求の範囲】

## 1. 一般式



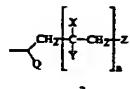
のポリマーの合成方法であって、

## (i) 一般式



のビニルモノマーと、

## (ii) 一般式



のビニル末端化合物と、

(iii) フリーラジカル供給源から生ずるフリーラジカルと

を接触させる工程と、

(a) (i)のあらゆる任意の重合率(conversion)のために、(iii)のモル量を減少させること、および

(b) (iii)のあらゆる任意の重合率のために、(i)のモル量を減少させることの一方または双方により、ポリマーのモル量を増加させる工程と

を具える方法であり、

上記式中、

Qは、H、R、OR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHRおよびCONR<sub>2</sub>からなる群から選ばれ、

Uは、HおよびRから選ばれ、

HRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれる)のラジカル連鎖移動剤由来のフラグメントからなる群から選ばれ、

mおよびnは、独立して≥1であり、および

mおよびnの一方または双方が1よりも大きい場合には、繰り返し単位は同一または異なってもよい方法。

2. (i)は、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メタクリロニトリル、α-メチルスチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アクリル酸、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アクリロニトリル、ステレン；およびグリシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、イタコン酸無水物、イタコン酸、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、メタクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-n-ブチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、n-エチロールメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、ビニル安息香酸、ジエチルアミノスチレン、α-メチルビニル安息香酸、ジエチルアミノアルファメチルスチレン、パラ-メチルスチレン、p-ビニルベンゼンスルホン酸、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリブトキシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリ

レート、ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシリルシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシリルシリルプロピルメタクリ

VIは、R、OR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれ、

Xは、HおよびRから選ばれ、

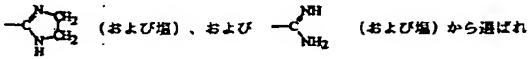
Yは、R、OR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれ、

Zは、H、SR<sup>1</sup>、S(O)R、S(O)<sub>2</sub>R、R、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>からなる群から選ばれ、

Rは、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル(alkaryl)、およびオルガノシリル基(そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシリル、エボキシ、ヒドロキシリル、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれる)からなる群から選ばれ、

R<sup>1</sup>は、H、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル(そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシリル、エボキシ、ヒドロキシリル、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれる)からなる群から選ばれ、

R<sup>2</sup>は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、サルフェート基(そこにおいて、置換基は、独立して、R、OR<sup>1</sup>、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H(および塩)、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CONHR、CONR<sub>2</sub>)、



る]のフリーラジカル開始剤由来のフラグメントからなる群から選ばれ、

R<sup>3</sup>は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、

ル、およびPR<sub>2</sub>基(そこにおいて、置換基は、独立して、R、OR<sup>1</sup>、SR、N<sub>2</sub>NHR、O<sub>2</sub>CR、ハロゲン、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CN、CONH<sub>2</sub>、CON

レート、ジメトキシシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシリルプロピルメタクリレート、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、トリエトキシシリルプロピルアクリレート、トリブトキシリルプロピルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジメトキシシリルプロピルアクリレート、ジブトキシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシリルプロピルアクリレート、ビニルアセテートおよびビニルブチレートから選ばれる官能性メタクリレート、アクリレートおよびスチレン；およびビニルクロライド、ビニルフルオライド、ビニルプロマイドのモノマーの1つ以上から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. (ii)は、その式中において、Q、-XYC-CH<sub>2</sub>-、Zおよびnが、独立して、以下の1つ以上から選ばれるもの、すなわち、

Q=H、メチル、エチル、ブチル、シクロヘキシリル、メトキシ、エトキシ、ブロボキシ、ブトキシ、フェノキシ、アセテート、プロピオネート、ブチレート、ベンゾエート、カルボキシレート、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素、ニトリル、アミド、N-メチルアミド、N-エチルアミド、N-ブロピルアミド、N、N-ジメチルアミド、N、N-ジエチルアミド、N、N-ジブチルアミド、N-メチル-N-エチルアミド；メチル、エチル、ブロピル、ブチル、ベンジル、フェニル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシブチル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル、3-トリメトキシシリルプロピル、3-トリエトキシシリルプロピル、3-トリブトキシリルプロピル、3-トリ(イソプロポキシ)シリルプロピル、2-アミノエチル、3-アミノ-プロ

ビル、2-アミノブロピル、4-アミノブチル、3-アミノブチル、2-アミノブチル、2-エボキシブロピルまたは3-エボキシブロピルのカルボキシレートエステルであり。

$-X\text{Y}-\text{C}-\text{CH}_2-$  = メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソポルニルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メタクリロニトリル、ステレン、アルファメチルスチレン、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-カーブチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチロールメタクリルアミド、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリプトキシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジソプロポキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジソプロポキシシリルプロピルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソポルニルアクリレート、アクリル酸、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アクリロニトリル、ステレン、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシアルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-カーブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、ビニル安息香酸、ジエチルアミノスチレン、D-ビニルレベンゼンスルホン酸、バラーメチルスチレン、トリメトキシシリルプロピルア

クリレート、トリエトキシシリルプロピルアクリレート、トリプトキシリルプロピルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルアクリレ

1-カルボエトキシ-1-フェニルエチル、1-カルボメトキシ-1-フェニルエチル、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素、1-メチル-1-[カルボ(2-エボキシプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-ヒドロキシエトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(4-ヒドロキシエトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-アミノエトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(3-トリメトキシリルプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(3-ジメトキシエトキシリルプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-メトキシエトキシ)]エチル、(N, N-ジメチルアミノ)(シアノ)メチル、N, N-ジメチルアミノ(ベンゾ)メチル、チオメチル(シアノ)メチル、またはチオエチル(シアノ)メチルであり、

n≥であり、1よりも大きい場合には、繰り返し単位は同一または異なるものが選ばれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

4. (ii)は、2, 2'-アソビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アソビス(2-ブタンニトリル)、4, 4'-アソビス(4-シアノベンタン酸)、1, 1'-アソビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(t-ブチルアソ)2-シアノプロパン、2, 2'-アソビス[2-メチル-N-(1, 1)-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2, 2'-アソビス[2-メチル-N-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2, 2'-アソビス(N, N'-ジメチレン-イソブチルアミジン)ジクロライド、2, 2'-アソビス(2-アミジノプロパン)ジクロライド、2, 2'-アソビス(N, N'-ジメチレン-イソブチルアミド)、2, 2'-アソビス

(2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)、2, 2'-アソビス(2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド、2, 2'-アソビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アソビス(イソブチルアミド)ジハイドレート、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシオクテート、t-ブ

ート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジメトキシシリルプロピルアクリレート、ジエトキシシリルプロピルアクリレート、ジブトキシシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルアクリレート、ビニルアセテートおよびビニルブチレートのモノマーの1つ以上から選ばれ。

Z=H, SR<sup>1</sup>, S(O)R, S(O)R, R, R<sup>2</sup>, またはR<sup>3</sup>であり、

R=メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、フェニル、ベンジル、2-フェニルプロピル、トリメトキシシリルプロピル、トリブトキシリルプロピル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-エトキシプロピル、2-アミノエチル、2-アミノプロピル、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-メトキシプロピル、またはヘプタフルオロプロピルであり。

R<sup>1</sup>=水素、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、フェニル、ベンジル、2-フェニルプロピル、トリメトキシシリルプロピル、トリブトキシリルプロピル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-エトキシプロピル、2-アミノエチル、2-アミノプロピル、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-メトキシプロピル、またはヘプタフルオロプロピルであり。

R<sup>2</sup>=2, 4-ジメチルベンタンニトリル、2-メチルブタンニトリル、2-メチルプロパンニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、4-シアノベンタン酸、N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン、N, N'-ジメチレンイソブチルアミジンハイドロクロライド、2-アミジノプロパン、2-アミジノプロパンハイドロクロライド、2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド、2-メチル-N-[1, 1-ビ

ス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、イソブチルアミドハイドレート、ヒドロキシル、またはサルフェートであり、

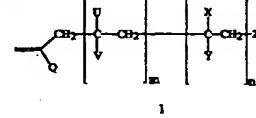
R<sup>3</sup>=1, 1-ビス(カルボエトキシ)エチル、1, 1-ビス(カルボメトキシ)エチル、ビス(カルボエトキシ)メチル、ビス(カルボメトキシ)メチル、

チルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシソーブテート、t-アミルペルオキシビバート、t-ブチルペルオキシビバート、クエンヒドロペルオキサイド、ジクミルペルオキサイド、ベンゾイルペルオキサイド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの1つ以上から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

5. 化合物(2)は一般構造式(1)のブロックコポリマーであり、かつ生成物は三元または多元ブロックコポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

6. 100°Cより高い温度を用いることを特徴とする請求項1に記載の方法。

7. 本質的に、多分散性(polydispersity)が<1.7であり、かつ一般式



[式中、

Qは、H, R, OR, O<sub>2</sub>CR, ハロゲン、CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHRおよびCONR<sub>2</sub>からなる群から選ばれ。

Uは、HおよびRから選ばれ。

VIは、R, OR, O<sub>2</sub>CR, ハロゲン、CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれ。

Xは、HおよびRから選ばれ。

Yは、R, OR, O<sub>2</sub>CR, ハロゲン、CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHRおよびCONR<sub>2</sub>から選ばれ。

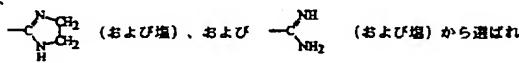
Zは、H, SR<sup>1</sup>, S(O)R, S(O)R, R, R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>から選ばれ。

Rは、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル(そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシル、エボキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれる)から

なる群から選ばれ。

$R'$ は、H、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル（そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシル、エポキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれる）からなる群から選ばれ。

$R'$ は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、サルフェート基（そこにおいて、置換基は、独立して、 $R$ 、 $OR'$ 、 $O_2CR$ 、ハロゲン、 $CO_2H$ （および塩）、 $CO_2R$ 、CN、 $CONH_2$ 、 $CONHR$ 、 $CONR_2$ 、



る] のフリーラジカル開始剤由來のフラグメントからなる群から選ばれ。

$R'$ は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、および $PR_3$ 基（そこにおいて、置換基は、独立して、 $R$ 、 $OR'$ 、 $SR$ 、 $NR_2$ 、 $NRHR$ 、 $O_2CR$ 、ハロゲン、 $CO_2H$ 、 $CO_2R$ 、CN、 $CONH_2$ 、 $CONHR$ および $CONR_2$ から選ばれる）のラジカル連鎖移

動剤由來のフラグメントからなる群から選ばれ。

$m$ および $n$ は、独立して $\geq 1$ であり、かつ

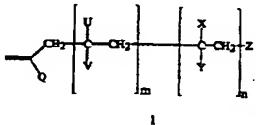
$m$ および $n$ の一方または双方が1よりも大きい場合には、繰り返し単位は同一または異なる]

を有するポリマーから構成される組成物。

8. 多分散性が $< 1$ 、5であることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

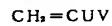
9. 請求項1に記載の方法により製造されるポリマー。

10. 請求項5に記載の方法により製造されるポリマー。



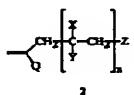
のポリマー（ブロックポリマー、ホモポリマー、およびコポリマー）の合成方法であって、

(i) 一般式



のビニルモノマーと、

(ii) 一般式



のビニル末端化合物(vinyl-terminated compound)と、

(iii) フリーラジカル供給源から生ずるフリーラジカルと接触させる工程と、

(a) (i)のあらゆる任意の重合率のために、(iii)のモル量を減少させる工程、および

(b) (iii)のあらゆる任意の重合率のために、(i)のモル量を減少させる工程の一方または双方により、ポリマー1のモル量を増加させる工程と異なる方法であり、

上記式中、

$Q$ は、H、R、 $OR'$ 、 $O_2CR$ 、ハロゲン、 $CO_2H$ 、 $CO_2R$ 、CN、

$CONH_2$ 、 $CONHR$ および $CONR_2$ からなる群から選ばれ。

$U$ は、HおよびRから選ばれ。

$V$ は、R、 $OR'$ 、 $O_2CR$ 、ハロゲン、 $CO_2H$ 、 $CO_2R$ 、CN、 $CONH_2$ 、

### 【発明の詳細な説明】

#### ポリマー合成

##### 1. 発明の技術分野

本発明は、不飽和連鎖移動剤(unsaturated chain transfer agents)の存在下でのモノマーのラジカル重合に基づく狭い多分散性(polydispersity)のブロックコポリマーおよびポリマーの合成方法に関する。

##### 2. 技術背景

ブロックコポリマーは、顔料分散剤、界面活性剤、ポリマーブレンドの相溶化剤、熱可塑性エラストマーとして、かつ種々の他の用途において有利である。狭い分子量分布を有するポリマーは、溶融粘度挙動、ポリマー溶液の固体-粘度の関係、および高い多分散性において同様の組成よりも低い溶融変態(melt transitions)を促進することが可能である。

狭い範囲に多分散されたポリマーおよびブロックコポリマーを合成するための慣用の商業的技術は、フリーラジカル重合を含む。ラジカル重合は、(1) 摘りビング重合または準リビング重合の使用により達成してもよい。これらの技術は、(2) 変態化学(transformation chemistry)の使用によって、(3) 多官能性または高分子性の開始剤の使用によって、低分子量の移動剤(transfer agents)および/または連鎖停止剤(chain terminators)を使用する。

本発明は、フリーラジカル重合による狭い分子量分布を有するポリマーおよびブロックコポリマーの合成において、特定のビニル化合物を用いる方法を提供する。ラジカル重合によるブロック共重合は、PCT出願W093/22355号に記載されている。このPCT出願は、ブロックコポリマーの形成の機構を記載しているが、高純度のブロックコポリマーの調製に必要な条件も、狭い多分散性樹脂の形成も定義していない。

#### 発明の要旨

本発明は、一般式：

$CONHR$ および $CONR_2$ から選ばれ。

$X$ は、HおよびRから選ばれ。

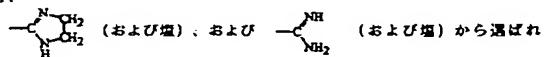
$Y$ は、R、 $OR'$ 、 $O_2CR$ 、ハロゲン、 $CO_2H$ 、 $CO_2R$ 、CN、 $CONH_2$ 、 $CONHR$ および $CONR_2$ から選ばれ。

$Z$ は、H、 $SR'$ 、S(O)R、S(O)R、R、 $R'$ および $R'$ からなる群から選ばれ。

$R$ は、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル(alkaryl)、およびオルガノシリル基（そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシル、エポキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれる）からなる群から選ばれ。

$R'$ は、H、置換および非置換アルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル（そこにおいて、置換基は、独立して、カルボキシル、エポキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノおよびハロゲンからなる群から選ばれる）からなる群から選ばれ。

$R^2$ は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、サルフェート基（そこにおいて、置換基は、独立して、R、 $OR'$ 、 $O_2CR$ 、ハロゲン、 $CO_2H$ （および塩）、 $CO_2R$ 、CN、 $CONH_2$ 、 $CONHR$ 、 $CONR_2$ 、



る] のフリーラジカル開始剤由來のフラグメントからなる群から選ばれ。

$R'$ は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル、オルガノシリル、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、および $PR_3$ 基（そこにおいて、置換基は、独立して、R、 $OR'$ 、 $O_2CR$ 、ハロゲン、 $CO_2H$ 、 $CO_2R$ 、CN、 $CONH_2$ 、 $CONHR$ および $CONR_2$ から選ばれる）のラジカル連鎖移動剤由來のフラ

メントからなる群から選ばれ、

$m$ および $n$ は、独立して $\geq 1$ であり、および

$m$ および $n$ の一方または双方が1よりも大きい場合には、繰り返し単位は同一または異なってもよい

定義された置換基の各アルキルは、独立して、分枝、非分枝および環式の炭素数1～20、好ましくは1～12、最も好ましくは1～8の炭化水素から選ばれ；ハロまたはハロゲンは、プロモ、ヨード、クロロおよびフルオロを意味し、好ましくはクロロおよびフルオロであり、オルガノシリルは、-S i R' (R') (R') [式中、R'、R' およびR' は独立してアルキル、フェニル、アルキルエーテル、またはフェニルエーテルであり、好ましくは、R'、R' およびR' の少なくとも2つは加水分解性の基であり、さらに好ましくはそれらの2つがアルキルエーテルであり、そこにおいてアルキルは好ましくはメチルまたはエチルである] 等を含む。複数のシリル基は縮合可能であり、例えば、-S i (R')<sub>2</sub>-O-S i (R')<sub>2</sub> [式中、R'、R' およびR' は独立してアルキルである] 等のオルガノポリシリカサンである。

好ましいモノマーは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート（全ての異性体）、ブチルメタクリレート（全ての異性体）、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メタクリロニトリル、アルファメチルスチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート（全ての異性体）、ブチルアクリレート（全ての異性体）、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アクリル酸、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アクリロニトリル、スチレン；グリジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート（全ての異性体）、ヒドロキシブチルメタクリレート（全ての異性体）、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレングリコールメタク

リレート、無水イタコン酸、イタコン酸、グリシジルアクリレート、2-ヒドロ

、エトキシ、プロボキシ、ブトキシ（全ての異性体）、フェノキシ、アセテート、プロピオネット、ブチレート（全ての異性体）、ベンゾエート、カルボキシレート、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素、ニトリル、アミド、N-メチルアミド、N-エチルアミド、N-プロピルアミド、N、N-ジメチルアミド、N、N-ジエチルアミド、N、N-ジブチルアミド、N-メチル-N-エチルアミド：メチル、エチル、プロピル、ブチル（全ての異性体）、ベンジル、フェニル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル（全ての異性体）、3-ヒドロキシブチル（全ての異性体）、2-ヒドロキシブチル、3-トリメトキシシリルプロピル、3-トリエトキシリルプロピル、3-トリプトキシシリルプロピル、3-トリ（イソプロボキシ）シリルプロピル、2-アミノエチル、3-アミノプロピル、2-アミノプロピル、4-アミノブチル（全ての異性体）、3-アミノブチル（全ての異性体）、2-アミノブチル（全ての異性体）、2-エボキシプロピル、または3-エボキシプロピルのカルボキシレート・エステルであり。

—XYC—CH<sub>2</sub>—=メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート（全ての異性体）、ブチルメタクリレート（全ての異性体）、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソポルニルメタクリレート、メタクリル酸、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メタクリロニトリル、ステレン、アルファメチルステレン、グリジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート（全ての異性体）、ヒドロキシブチルメタクリレート（全ての異性体）、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-カーボンブチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチロールメタクリルアミド、トリミトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシメチルシリルプロ

ビルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロビルメタクリレート、ジイソ

キシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート（全ての異性体）、ヒドロキシプロピルアクリレート（全ての異性体）、ジエチルアミノエチルアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、メタクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-*n*-ブチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチロールメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-*n*-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、ビニル安息香酸（全ての異性体）、ジエチルアミノスチレン（全ての異性体）、アルファメチルビニル安息香酸（全ての異性体）、ジエチルアミノアルファメチルスチレン（全ての異性体）、バラーメチルスチレン、 $\alpha$ -ビニルベンゼンスルホン酸、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリプトキシシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロボキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロボキシシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシシリルプロピルメタクリレート、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、トリエトキシシリルプロピルアクリレート、トリプトキシシリルプロピルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジイソプロボキシシリルプロピルアクリレート、ビニルアセテートおよびビニルブチラートから選ばれる官能性メタクリレート、アクリレートおよびスチレン：ビニルクロライド、ビニルフルオライド、ビニルプロマイドである。

好ましいプロセスにおいて、(ii)は、その式中において、 $Q$ 、 $-XYC-CH$ 、 $-$ および $Y$ が独立して以下の1つ以上から選ばれるもの、すなわち、

Q=H、メチル、エチル、ブチル（全ての異性体）、シクロヘキシリ、メトキ

プロボキシメチルシリルプロビルメタクリレート、ジメトキシシリルプロビルメタクリレート、ジエトキシシリルプロビルメタクリレート、ジブトキシシリルプロビルメタクリレート、シイソプロボキシシリルプロビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート（全ての異性体）、ブチルアクリレート（全ての異性体）、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アクリル酸、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレートアクリロニトリル、ステレン、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロビルアクリレート（全ての異性体）、ヒドロキシブチルアクリレート（全ての異性体）、ジエチルアミノエチルアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-カーボブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、ビニル安息香酸（全ての異性体）、ジエチルアミノスチレン（全ての異性体）、 $\alpha$ -ビニルベンゼンスルホン酸、パラ-メチルスチレン、トリメトキシシリルプロビルアクリレート、トリエトキシシリルプロビルアクリレート、トリブトキシシリルプロビルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロビルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロビルアクリレート、ジブトキシシリルプロビルアクリレート、シイソプロボキシメチルシリルプロビルアクリレート、ジメトキシシリルプロビルアクリレート、ジエトキシシリルプロビルアクリレート、ジブトキシシリルプロビルアクリレート、シイソプロボキシシリルプロビルアクリレート、ビニルアセテート、またはビニルブチレートのモノマーの1つ以上に由来するものであり、

$Z = H, SR^1, S(O)R, S(O)R, R^2$  または  $R^3$  であり、

Rは、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、フェニル、ベンジル、2-フェニルプロピル、トリメトキシシリルプロピル、トリブキシシリルプロピル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-エボキシプロピル、2-アミノエチル、2-アミノブロピル、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エト

キシエチル、2-メトキシプロピル、またはヘプタフルオロプロピルであり、

R<sup>1</sup>は、水素、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、フェニル、ベンジル、2-フェニルプロピル、トリメトキシシリル-ブロピル、トリプトキシシリルプロピル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-エボキシプロピル、2-アミノエチル、2-アミノプロピル、メキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-メトキシプロピル、またはヘプタフルオロプロピルであり。

R<sup>2</sup>は、2、4-ジメチルベンゼンニトリル、2-メチルブタニトリル、2-メチルプロパンニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、4-シアノベンゼン酸、N、N'-ジメチレンイソブチルアミジン、N、N'-ジメチレンイソブチルアミジンハイドロクロライド、2-アミノプロパン、2-アミノプロパンハイドロクロライド、2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド、2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、イソブチルアミドハイドレート、ヒドロキシルまたはサルフェートであり。

R<sup>3</sup>=1,1-ビス(カルボエトキシ)エチル、1,1-ビス(カルボメトキシ)エチル、ビス(カルボエトキシ)メチル、ビス(カルボメトキシ)メチル、1-カルボエトキシ-1-フェニルエチル、1-カルボメトキシ-1-フェニルエチル、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素、1-メチル-1-[カルボ(2-エボキシプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-ヒドロキシエトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(4-ヒドロキシエトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-アミノエトキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(3-トリメトキシシリルプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(3-トリエトキシシリルプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(3-ジメトキシエトキシシリルプロポキシ)]エチル、1-メチル-1-[カルボ(2-メトキシエトキシ)]エチル、(N、N-ジメチルアミノ)(シアノ)メチル、N、N-ジメチルアミノ(ベンジル)メチル、チオメチル(シアノ)メチル、またはチオエチ

キシ)エチル、(N、N-ジメチルアミノ)(シアノ)メチル、N、N-ジメチルアミノ(ベンジル)メチル、チオメチル(シアノ)メチル、またはチオエチ

605号に記載されている。

有機連鎖移動剤としては、アリル型硫化物、アリル型臭化物、ビニル末端メタクリル系オリゴマー(ダイマー、トリマー等、または分布を有するもの(distributions))、メチルステレン・ダイマーおよび関連化合物が挙げられる。他の調製方法も可能である。

前記構造式(2)の化合物は、一般式(1)のブロックコポリマーであってもよく、その場合、この方法を用いて三元または多元ブロックコポリマーを形成してもよい。

(1)および(2)の置換基Qは、重合条件下で所望のモノマーをラジカル重合する際に、適度な反応性を二重結合へと導くように選ばれる。活性化したモノマー(例えば、ステレン、アクリル系誘導体(acrylics))の場合にはアリール、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R、CNまたはCONR<sub>2</sub>であり、非活性化モノマー(例えば、ビニルアセテート、ビニルクロライド)の場合にはH、R、OR、O<sub>2</sub>CR、またはハロゲンであることが好ましい。

置換基QおよびZは、必要とされるあらゆる末端基官能価をポリマー(1)へ導入するするように選ばれてもよい。これらの末端基は、同一であっても、あるいは異なっていてもよく、最終的に得られるポリマーがテレケリックポリマーであるように選ばれる。好適な末端基は、フリーラジカル重合に適合するものであり、エボキシ、ヒドロキシ、カルボン酸、カルボン酸エチルが挙げられる。

ここにおいて用いられるようなCH<sub>2</sub>=CUVのモノマーとしては、アクリル系、メタクリル系およびステレン系モノマー、それらの混合物、およびこれらの

モノマーと他のモノマーとの混合物が挙げられる。当業者には明らかに、コモノマーの選択は、モノマーの立体的および電子的特性により決定される。種々のモノマーの共重合性を決定する要因は、当技術分野において十分に典拠が示されている。

Xおよび/またはX=水素である場合、100℃よりも高い反応温度を使用することが、ブロックコポリマーの形成に有利であることがわかっている。

この方法は、実質的に「ワン・ポット(one-pot)」操作における(2)および

ル(シアノ)メチルである

ものが選ばれる。

好ましい方法において、(iii)は、2,2'-アソビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アソビス(2-ブタンニトリル)、4,4'-アソビス(4-シアノベンゼン酸)、1,1'-アソビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(t-ブチルアソ)2-シアノプロパン、2,2'-アソビス[2-メチル-N-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2,2'-アソビス[2-メチル-N-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2,2'-アソビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジクロライド、2,2'-アソビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジクロライド、2,2'-アソビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミド)、2,2'-アソビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)、2,2'-アソビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド)、2,2'-アソビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アソビス(イソブチルアミド)ジハイドレート、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシオクトエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシソブチレート、t-アミルペルオキシバレート、t-ブチルペルオキシバレート、クエンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの開始剤の1つ以上に由来する。

#### 発明の詳細な説明

化合物(2)は、幾つかの方法により調製可能である。構造式(2)の化合物の簡便な調製方法のうちの2つの非選定的な例は、付加フラグメンテーション(addition fragmentation)により連鎖移動が可能なコバルト移動剤(transfer agents)または有機移動剤の存在下でのフリーラジカル重合によるものである。コバルト連鎖移動剤は、広範囲の錯体の代表的なものであり、それらのうちの幾つかが、米国特許第4,694,054号、同第4,680,352号、同第4,722,984号およびP087/03

ポリマー(1)の形成に適合する。この場合、(2)の合成で残存する残余の移動剤を破壊することが重要である。コバルト触媒性連鎖移動剤の存在下で調製される化合物(2)では、過硫酸カリウム、過酸化物または類似の試薬を使用することにより、化合物(2)の調製で残存するあらゆるコバルト連鎖移動剤が不活性化される。

-(CXY-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>の長さは、(2)の分子量によって決定される。未反応の(2)は、汚染物質の構成要素となる。(2)の重合率(conversion)レベルは、(1)の純度を決定する。(2)の重合率が高くなる程、(1)の純度は高くなる。

最終のポリマーにおいて狭い分散性を得るためにには、反応条件は、(2)の不存在下での重合が、化合物(2)の存在下におけるよりも実質的に高い(少なくとも5倍の)分子量を付与するように選択される。同様に、ブロックポリマー合成において高いブロック純度を得るためにには、反応条件は、化合物(2)の不存在下での重合が、化合物(2)の存在下におけるよりも実質的に高い(少なくとも5倍の)分子量を付与するように選択される。

これを基準とすると、(1)のあらゆる任意の重合率におけるフリーラジカル(ii)のモル量を調節することにより、(1)を含有するが(2)を含有しないポリマーがどれ位形成されるかが決定される。重合を行う際に、開始剤により反応媒体中におけるフリーラジカルの数を最少限にして、二分子停止反応またはラジカル-ラジカル間の反応ができるだけ小さくするようにすることが可能である。これらの反応は、狭い分散性のポリマーまたは実質的に純粋なブロックポリマーに関する場合には望ましくないポリマーを生ずる。(iii)の存在下で(ii)の

モルを増加させることは、狭い分子量分散性のブロック、テレケリックポリマーおよびホモポリマーの製造に必要な移動反応を促進する。同様に、あらゆる任意の時間において、かつ(ii)のあらゆる任意の重合率において、反応器中のモノマー(i)のモル量を減少させることにより、さらに調節が行われ、したがって、(ii)が移動剤として確実に取り込まれるようになる。連鎖移動を最適化する条件下での(i)のゆっくりでインクリメンタルな取り込みは、狭い多分散性に効果が

ある。本発明は、慣用のフリーラジカル重合により調製可能なものよりも実質的に狭い多分散性を有するホモポリマーまたはコポリマーの調製を可能にする。<1. 5>の多分散性を有するポリマーは、慣用のフリーラジカル重合技術を用いて入手できるものではない。発見された (a) ~ (d) の相互関係は、1. 7以下の、さらには1. 5未満の多分散性を有するポリマーの調製を可能にする。

この方法は、塊状、溶液、懸濁または乳化重合により、うまく行うことが可能である。しかし、上記の条件を念頭におくと、高分子量のブロックコポリマーを形成するための好ましい方法は、乳化または分散重合技術によるものである。乳化重合は、典型的には、化合物 (2) の不存在下で行われる重合について非常に大きな分子量を付与する。その結果、狭い多分散性を有する高分子量で高純度のブロックコポリマーを調製することが可能である。溶液重合または塊状重合と比較した乳化重合のその他の利点は、早い重合時間、高い重合率、有機溶剤の排除、および水への低い連鎖移動である。

本発明の方法は、慣用のリビング重合技術（例えば、カチオン、アニオン、配位またはグループトランスクーラー重合）に基づいてブロックまたは狭い多分散性のポリマーを調製するための他の方法と比べて、著しい利点を付与する。利点としては、活性水素を有するモノマー（例えば、メタクリル酸、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、等）または反応性官能基を有するモノマー（例えば、グリシジルメタクリレート）への適合性（compatibility）、プロトン錠体（例えば、イソプロパノール、水）の使用、および安価な市販等級モノマーの使用が挙げられる。

乳化法によるブロック共重合の成功は、上記モノマーと化合物 (2) との相溶性に左右される。疎水性のモノマー（例えば、ブチルメタクリレート）と適度に

疎水性の化合物 (2)（例えば、メチルメタクリレート）との重合、または適度に疎水性のモノマーと親水性の化合物 (2)（例えば、メタクリル酸）との重合は、うまく行うことが可能である。

水溶性化合物 (2) の存在下での疎水性モノマー（例えば、ステレン、ブチルメタクリレート、等）の乳化重合は、該疎水性モノマーのホモポリマーが混入し

た生成物を生ずる。これらの状況から、適当な協同溶剤（例えば、2-ブロキシエタノール）を乳化重合媒体へ添加することは、ブロックコポリマーの改善された収率を付与する。

化合物 (2) における疎水性-親水性バランスを変化させることも、ブロックコポリマーの改善された収率を付与する。例えば、疎水性モノマー（例えば、ステレン、ブチルメタクリレート等）および60:40メチルメタクリレート-α-メタクリル酸化合物 (2) をベースとするブロックコポリマーは、乳化重合により、高收率および高純度で容易に合成される。

この方法が低コストであるということは、ブロックコポリマーの精製が、必要または所望された場合に、経済的に実行可能であることを意味する。したがって、ブロックコポリマーの収率が低くとも、他の合成方法を用いた場合よりも許容されうる。

本発明の方法は、さらに、以下の実施例によりさらに詳細に説明されるが、実施例ではこれらの略語が用いられる。

EHMA	2-エチルヘキシルメタクリレート
n-BMA	n-ブチルメタクリレート
BAc	ブチルアセテート
EAc	エチルアセテート
GMA	グリシジルメタクリレート
n-BMA	n-ブチルメタクリレート
t-BMA	tert-ブチルメタクリレート
i-BMA	イソ-ブチルメタクリレート
BzMA	ベンジルメタクリレート
EMA	エチルメタクリレート

HEMA	ヒドロキシエチルメタクリレート
iPrOH	2-プロパノール
MAA	メタクリル酸
MEK	メチルエチルケトン

MMA	メチルメタクリレート
PhMA	フェニルメタクリレート
S	ステレン
pMS	p-メチルスチレン
CHMA	シクロヘキシルメタクリレート
VAZO 52	2, 2'-アソビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)
VAZO 88	1, 1'-アソビス(シクロヘキサンカルボニトリル)
WAKO VA044	2, 2'-アソビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロロライド
iprCo (III) DMG	[ビス[m-[(2, 3-ブタンジオンジオキシメート)(2-O-O')]]テトラフルオロジボレート(2-) - N, N', N'', N'''] (1-メチルエチル) (アクア) コバルト
MeCo (III) DEG	[ビス[m-[(2, 3-ヘキサンジオンジオキシメート)(2-O-O')]]テトラフルオロジボレート(2-) - N, N', N'', N'''] (メチル) (アクア) コバルト

実施例1~9

乳化重合によるメタクリル酸ブロックコポリマー

これは、界面活性剤を用いない乳化重合の基本的な配合表であり、ブロックコポリマーをラテックス安定化剤として使用することを説明するものである。

メタクリル酸-block-メチルメタクリレートの調製

水	75.0g
NaHCO <sub>3</sub>	0.161g
MAA-block-BMA	0.376g
MAA化合物2 (H-NMR: Mn 950)	10.07g
MMA	1.00g
4, 4'-アソビス(4-シアノペンタン酸)	0.140g
MMA	10.0g

水は、250m1容の多頭反応器内で、空素雰囲気下で20分間にわたって脱気した。この溶液を85℃まで加熱した。重炭酸ナトリウム、ブロックコポリマー、およびMAA化合物2を添加し、該溶液をさらに10分間にわたって脱気した。開始剤およびMMAの一部(1.00g)を単一のショット(shots)として添加し、残りのMMAをフィード(feed)として90分間かけて添加した。この反応混合物をさらに90分間にわたって85℃で保持した。

GPC: Mn 3010, Mw 4270; 分散性 1.42

乳化重合により形成されるブロックコポリマーの「ホモポリマー」に対する収率は、化合物 (2) とモノマーの相対的な疎水性に依存する。表に示す実施例は、これが問題となる系（例えば、MAA-block-BMA）では、ブロックコポリマーの収率が適切な協同溶剤の使用により改善されることを示す。

表1. 乳化重合によるメタクリル酸ブロックコポリマー\*

実施例	モノマー	配合割合	×ブロック
1	MMA	なし	100
2	EMA	なし	70
3	nBMA	なし	43
4	tBMA	なし	20
5	MMA/BMA 1:2	なし	50
6	MMA/BMA 2:1	なし	60
7	MMA/DEMA 三元カクテル	なし	60
8	nBMA	100 2-1393/4*	60
9	EMA	100 2-1393/4*	100

\* メタクリル酸プロピオン酸MMA 950g。  
• GPCにより測定。括弧は「ブロック」ホモポリマー。

実施例10~14

メタクリレートエステルをベースとするブロックコポリマー

フェニルメタクリレート-block-ブチルメタクリレートの調製

A. PhMA化合物 (2) の調製

水	75.0g
SDS (1重量%水溶液)	3g
4, 4'-アソビス(4-シアノペンタン酸)	0.140g

モノマー・ショット: PhMA	3.5g
MeCo(III)DEG	15.0mg
モノマー・フィード: PhMA	31.7g
MeCo(III)DEG	11.8mg
水、開始剤およびSDSを混合して、空素雰囲気下で250ml容多頭反応器内で脱気した。混合物を80℃まで加热し、モノマー・ショットを直ちに添加した。モノマーのフィードは、90分間かけて添加した。温度を85℃まで上昇させ、さらに90分間にわたって保持した。	
GPC: Mn 1100, Mw 2400; 分散性 2.18	

## B. PhMA-block-BMAの調製

PhMA化合物(2) ラテックス(33%固形分)* 30g	
開始剤フィード: K2S2O8(0.2重量%の水溶液)	56.8ml
モノマー・フィード: nBMA	60g
a. 0~90分 0.25ml/分	
b. 90~180分 0.50ml/分	

\*部分Aより

PhMA化合物(2) ラテックス (Mn 1100, Mw 2400; 分散性 2.18)

は、空素雰囲気下で250ml容多頭反応器内で50分間にわたって80℃まで加热した。開始剤およびモノマーのフィードは、180分間かけて並行して添加した。SDSの部分(1gの10重量%水溶液)は、モノマーの添加を行う間、1時間毎に添加した。モノマーの添加が完了した後、反応温度を85℃まで上昇させ、さらに90分間にわたって保持した。

GPC: Mn 14500, Mw 33400; 分散性 2.30

GPC: Mn 3500, Mw 5800; 分散性 1.61  
1H NMR: Mn 3100

## B. MMA-block-BMAの調製

MMA化合物(2) ラテックス(33%固形分)* 30g	
開始剤フィード: K2S2O8(0.4重量%の水溶液)	28.4ml/90分
モノマー・フィード: nBMA	20g/90分

\*部分Aより

MMA化合物(2) ラテックスは、空素雰囲気下で250ml容多頭反応器内で30分間にわたって80℃まで加热した。開始剤およびモノマーのフィードは、90分間かけて並行して添加した。モノマーおよび開始剤の添加は、全部で100gのBMAが添加されるまで繰り返した。SDSの部分(1gの3重量%水溶液)は、モノマーの添加を行う間、1時間毎に添加した。モノマーの添加が完了した後、反応温度を85℃まで上昇させ、さらに90分間にわたって保持した。

GPC: Mn 23800, Mw 33100; 分散性 1.39

表2. 乳化重合により調製されたメタクリル酸エチル・ブロックコポリマー

番号	モノマー	モル比	ブロック比*	Mn <sup>b</sup>	分散性
10	PhMA	nBMA	(PhMA)/n(BMA)94/4	14500	2.30
11	MAA	nBMA	(MAA)/n(BMA)14/4	3010	1.42
12	MAA	nBMA <sup>c</sup>	(MAA)/n(BMA)22/4	4030	2.31
13	MMA	nBMA	(MMA)/n(BMA)46/4	6700	1.19
14	EMMA	nBMA	(EMMA)/n(BMA)74/4	5780	1.33

\* GPCから算定。

\* GPC (アクリラレン基準)。

\* Mn 23800を基準。

\* Mn 23800を基準。

## 実施例15~19

## 狭い多分散性のポリマー

これらの実施例は、乳化重合による比較的狭い多分散性のポリマーの調製を説明する。多分散性(>1.5)は、連鎖移動を伴う通常の重合により予期されたもの(2.0)よりも狭い。多分散性は、典型的には、表3に示すように、モノマー添加を増加させるにつれて狭くなる。狭い多分散性を達成するためには、モノマー添加の速度を調整して、比較的高い固形分% (典型的には7.0~9.5%の範囲)および一定のモノマー濃度を維持する必要がある。

## メチルメタクリレート-block-ブチルメタクリレートの調製

## A. MMA化合物(2)の調製

水	150g
SDS(3重量%水溶液)	6g
4,4'-アゾビス(4-シアノベンタン酸)	0.280g
モノマー・ショット: MMA	7g
MeCo(III)DEG	5mg
モノマー・フィード: MMA	63.4g
MeCo(III)DEG	2.3mg

水、開始剤およびSDSを混合して、空素雰囲気下で250ml容多頭反応器内で脱気した。混合物を80℃まで加热し、モノマーのショットを直ちに添加した。モノマーのフィードは、90分間かけて添加した。温度を85℃まで上昇させ、さらに90分間にわたって保持した。

表3: モノマー添加に伴う分子量および多分散性の変化  
(化合物(2)=PMMA)

実験番号	モノマー	モノマー/g	Mn <sup>b</sup>	Mn <sub>10</sub> /Mn <sub>1</sub>	% (GPC)
15	BMA	0	1300 (1100)	1.6	
		20	3300 (9700)	1.5	9300
		40	13200 (13400)	1.4	15500
		60	17700 (29100)	1.3	21700
		80	20000 (23600)	1.3	27900
16	MMA	0	23800 (28100)	1.4	34500
		15.8	3200 (3320)	1.4	4800
		24.2	4770 (3700)	1.4	6300
		31.6	5740 (3300)	1.5	7700
		63.1	9750 (11200)	2.7	13500
17	MMA	0	3260 (3700)	1.5	
		11.8	9900 (11300)	1.4	10800
		19.0	13700 (15700)	1.3	15600
		33.2	22100 (25300)	1.6	26200
		32.9	31300 (35900)	1.8	37700
18	BMA	0	2000 <sup>c</sup>	1.6	
		23.7	6700 (7900)	1.2	8000
		33.6	8400 (9900)	1.2	9900
		50.3	12300 (14500)	1.2	13300
		59.8	14900 (17600)	1.2	16100
19	EMMA	0	16200 (19800)	1.2	17800
		23.2	18400 (21700)	1.4	22800
		38.0	20500 (24200)	1.7	26400
		78	31100	1.3	32500

\* ポリスチレン標準に沿ったGPC分子量 (ジブコM2) が既知であることをより考慮される。

\*\* 既知の分子量をもつポリマーを用いて測定された。

\*\*\* 既知の分子量をもつポリマーを用いて測定された。

† PMMAのMn<sub>10</sub>。

## 実施例20~21

## 三元ブロックコポリマー

これらの実施例は、A B A三元ブロックコポリマーの合成を説明する。この操

作は「ワン・ポット」操作に適合する。

MMA-block-BMA-block-MMAの調製

A. MMA-block-BMAの調製

MMA化合物 (2) ラテックス*	30g
SDS (3重量%水溶液)	1g
開始剤フィード: (0.316ml/分) K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (0.36重量%の水溶液)	40.8g
モノマー・フィード: (0.218ml/分) n-BMA	25.2g
(* 約3.2% 固形分, $M_n$ 2040, 分散性 1.51, 実施例15の部分Aと同様の)	

i Pr Co (III) DMG操作を用いて調製

MMA化合物 (2) ラテックスおよびSDSは、25.0ml容多頭反応器内に入れ、減圧下で脱気し、次いで空素雰囲気下で80℃まで加熱した。開始剤およびモノマーのフィードは、13.0分間かけて並行して添加した。モノマーの添加が完了した後、反応を80℃で90分間にわたって保持した。界面活性剤のショット (1gの3重量% SDS溶液) は、60分の間隔で添加した。

GPC:  $M_n$  6650,  $M_w$  8400; 分散性 1.26

B. MMA-block-BMA-block-MMAの調製

MMA-block-BMA化合物 (2) ラテックス*	30g
SDS (3重量%水溶液)	1g
開始剤フィード: (0.316ml/分) K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (0.36重量%の水溶液)	21.5g
モノマー・フィード: (0.119ml/分) MMA	7.5g
(* 約3.2% 固形分、部分Aより)	

MMA化合物 (2) ラテックスおよびSDSは、25.0ml容多頭反応器内に入れ、減圧下で脱気し、次いで空素雰囲気下で80℃まで加熱した。開始剤およびモノマーのフィードは、6.8分間かけて並行して添加した。モノマーの添加が完了した後、反応を80℃で90分間にわたって保持した。界面活性剤のショット (1gの3重量% SDS溶液) は、60分の間隔で添加した。% 固形分に基づ

モノマーの添加が終了した後、反応温度をゆっくりと80℃まで上昇させた。

GPC:  $M_n$  880,  $M_w$  1400; 分散性 1.59

B. (MMA- $\alpha$ -MAA)-block-BMAの調製

MMA/MAA化合物 (2) ラテックス	部分Aから
MAA-block-BMA	0.288g
水	9.3g
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.224g
開始剤フィード: K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (1.25%の水溶液)	28.4ml
モノマー・フィード: n-BMA	12g
部分AからのMMA/MAA化合物 (2) ラテックスは空素雰囲気下で40分間にわたって80℃に保持した。MAA-block-BMA (界面活性剤) を添加し、反応器をさらに20分間にわたって脱気した。次いで、開始剤を单一のショットとして添加した。開始剤およびモノマーのフィードは、90分間かけて並行して添加した。フィードが終了した後、反応温度を80℃で30分間にわたって保持し、次いで90分間にわたって85℃まで上昇させた。	
GPC: $M_n$ 3090, $M_w$ 6370; 分散性 1.74	

実施例23～36

溶液中のブロックコポリマーの合成

以下の実施例は、メタクリレート系化合物 (2) からのブロックコポリマーの合成を説明する。

(MMA- $\alpha$ -MAA)-block-BMAの調製

MMA- $\alpha$ -MAA化合物 (2) ( $M_n$ 1031; 分散性 1.53)	10.0g
キシレン	30.0g
t-ブチルペルオキシベンゾエート	0.1g
フィード1: n-ブチルメタクリレート	10.0g
フィード2: t-ブチルペルオキシベンゾエート	0.2g
キシレン	10.0g

く重合率は98%であった。

GPC:  $M_n$  12660,  $M_w$  16590; 分散性 1.35

表4. 乳化三元ブロックコポリマー

実施例	モノマー	マクロモノマー		ブロック		
		組成	$M_n$	分散性	$M_n$	分散性
20	1-BMA	MMA	2040	1.51	6650	1.26
	2: n-BMA	MMA- $\alpha$ -n-BMA	6630	1.26	12660	1.35
21	1-BMA	MMA	3500	1.62	23800	1.39
	2: n-BMA	MMA- $\alpha$ -n-BMA	23800	1.39	26200	1.52

\* GPC (ポリスチレン基準)

実施例22

(MMA- $\alpha$ -MAA)-block-BMAの「ワン・ポット」合成

これらの実施例は、乳化重合による化合物 (2) とブロックコポリマーとの「ワン・ポット」合成を説明する。

A. MMA- $\alpha$ -MAA化合物 (2) の調製

水	120.00g
MAA-block-BMA	2.87g
溶液1: i Pr Co (III) DMG	7.5mg
WAKO VA-044	0.33g
MMA	4.0g
フィード1: MMA	42.14g
i Pr Co (III) DMG	15.0mg
フィード2: MAA	15.60g
a. 0～20分間	0.137ml/分
b. 20～40分間	0.276ml/分
c. 40～60分間	0.356ml/分

MAA-block-BMA (安定化剤/界面活性剤) /水の混合物を、5.00ml容の多頭反応器内で、空素雰囲気下で30分間にわたって58℃まで加熱した。溶液1を添加し、モノマーのフィードを並行して60分間かけて添加した。モ

化合物 (2) やび開始剤を溶剤中に溶解し、空素雰囲気下で還流まで加熱した。モノマーおよび開始剤のフィードは、180分間かけて並行して添加した。フィードが終了した後、混合物を還流下でさらに180分間にわたって加熱した。

重合率: > 95%

GPC:  $M_n$  1890,  $M_w$  2640; 分散性 1.40

表5. メタクリレートモノマーからの溶液ブロックコポリマー

実施例	モノマー	R	溶液	化合物		ブロック		
				組成	$M_n$	分散性	$M_n$	分散性
22	BMA	46	PrOH	MMA <sub>9</sub>	820 <sup>a</sup>	—	2400 <sup>a</sup>	1.50
24	BMA	46	PrOH	MMA <sub>9</sub>	820 <sup>a</sup>	—	3050 <sup>a</sup>	1.53
25	BMA	46	EtOH	MMA- $\alpha$ -EtMA <sub>3</sub> <sup>a</sup>	1620 <sup>a</sup>	2.2	2320 <sup>a</sup>	2.47
26	BMA	47	PrOH	MMA- $\alpha$ - $\alpha$ -EtMA <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2460 <sup>a</sup>	1.23	6220 <sup>a</sup>	1.63
27	BMA	47	PrOH	MMA- $\alpha$ - $\alpha$ -EtMA <sub>3</sub> <sup>a</sup>	1620 <sup>a</sup>	1.71	5520 <sup>a</sup>	1.80
28	BMA	47	PrOH	MMA- $\alpha$ - $\alpha$ -EtMA <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2040 <sup>a</sup>	2.56	6270 <sup>a</sup>	1.69
29	BMA	47	PrOH	EtMA- $\alpha$ - $\alpha$ -EtMA <sub>3</sub> <sup>a</sup>	1900 <sup>a</sup>	1.62	4220 <sup>a</sup>	1.51
30	MMA-BMA <sup>b</sup>	46	PrOH	MMA- $\alpha$ -EtMA <sub>3</sub> <sup>a</sup>	1620 <sup>a</sup>	2.2	2390 <sup>a</sup>	1.81
31	MMA-BMA <sup>b</sup>	46	PrOH	MMA- $\alpha$ - $\alpha$ -EtMA <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2400 <sup>a</sup>	1.50	7750 <sup>a</sup>	1.85
32	MMA-BMA <sup>b</sup>	46	PrOH	MMA	820 <sup>a</sup>	—	3050 <sup>a</sup>	1.64
33	MMA	46	PrOH	HEMA <sub>11</sub>	1530 <sup>a</sup>	—	3620 <sup>a</sup>	1.63
34	MMA	48	toluene	MMA- $\alpha$ -MAA	1031 <sup>b</sup>	1.53	2640 <sup>a</sup>	1.40
35	BMA	22	toluene	BMA	850 <sup>b</sup>	1.97	1340 <sup>a</sup>	1.78
36	BMA	PrOH		BMA- $\alpha$ -MAA	1031 <sup>b</sup>	1.53	2060 <sup>a</sup>	1.58

\* R: EtOH (メタノール) は、必ずて実施例の組合せと同じ。全ての反応は、室温で行われた。

<sup>a</sup> GPC (ポリスチレン基準)

<sup>b</sup> NMR (CDCl<sub>3</sub>基準)

GPC (ポリスチレン基準)

Alfa (Alfa A-100) は、Alfa A-100を用いた。

<sup>b</sup> モル比: 1:1のモノマー。

実施例37～45

溶液中のブロックコポリマーの合成

モノ置換されたモノマーでは、高い反応温度を用いた場合には、高いブロック純度が認められた。低温では、グラフトコポリマーの形成が優勢であろう。キシレンおよびブチルアセテートまたは同様の沸点を有する他の溶剤が、モノ置換されたモノマーを用いるブロック合成では好ましい。

(MMA- $\alpha$ -MAA)-block-B Aの調製	
化合物(2) ( $M_n$ 1031; 分散性 1.53)	8.86g
キシレン	37.8g
ターブチルペルオキシベンゾエート	0.1g
ターブチルアクリレート	1.6g
フィード: ターブチルペルオキシベンゾエート	0.16g
ターブチルアクリレート	9.5g

化合物(2) および開始剤を溶剤中に溶解し、空素雰囲気下で還流まで加熱した。モノマーおよび開始剤のフィードは、180分間かけて添加した。フィードが終了した後、混合物を還流下でさらに180分間にわたって加熱した。

重合率: >95%

GPC:  $M_n$  1760,  $M_w$  2710; 分散性 1.54

表6. モノ置换モノマーからの溶液ブロックコポリマー

実験番号	モノマー	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	溶剤	生成物		重合率	GPC
					組成	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
37	BA	37	HCO	MMA- $\alpha$ -MAA	1031 <sup>d</sup>	1.53	1760 <sup>d</sup>	1.54
38	BA	46	iPrOH	MMA <sub>0.9</sub>	880 <sup>c</sup>	-	2620 <sup>d</sup>	2.45
39	BA	37	BAc	MMA- $\alpha$ -MAA	1031 <sup>d</sup>	1.53	2643 <sup>d</sup>	1.76
40	BA	23	HCO	MMA	840 <sup>d</sup>	1.97	2100 <sup>c</sup>	2.05
41	S	46	iPrOH	MAA	880 <sup>c</sup>	-	1800 <sup>c</sup>	2.10
42	S	37	BAc	MMA	8440 <sup>d</sup>	2.23	2530 <sup>d</sup>	2.37
43	S	37	BAc	HEMA	1030 <sup>d</sup>	2.04	4650 <sup>d</sup>	2.79
44	S	27	BAc	GBMA	2620 <sup>d</sup>	2.62	3620 <sup>d</sup>	2.20
45	S	23	HCO	MMA	880 <sup>c</sup>	1.97	1780 <sup>c</sup>	2.04

\* R<sup>1</sup> (R<sup>2</sup>)、R<sup>2</sup> (R<sup>1</sup>) で同じである場合の値と同一。全てのMn値は、算術平均値。

<sup>a</sup> 重合率は算術平均値。

<sup>b</sup> GPCによる分子量比較値。

<sup>c</sup> NMRによる。

<sup>d</sup> GPC (パリスチレン基準)。

重合率をブロックコポリマーの量。

#### 実施例4 6

##### MAA-block-BMAの調製

メタクリル酸化合物2 <sup>a</sup>	15g
イソプロパノール	62.8g
アソビス(イソブチロニトリル)	0.32g

#### 実施例4 8

この実施例は、溶液重合によるタクタリエートエステル-メタクリル酸コポリマーをベースとする親水性-疎水性ブロックコポリマーの合成を説明する。

##### A. MAA- $\alpha$ -BMA化合物(2)の調製

イソプロパノール	20.06g
MAA	1.21g
nBMA	3.86g
2, 2'-アソビス(2-ブタンニトリル)	0.25g
ショット: iPrCo(II)DMG (イソプロパノール中、0.35重量%)	7.5ml
	0.140g

フィード1: (0.128m<sup>1</sup>/分)

iPrCo(II)DMG  
(イソプロパノール中、0.33重量%)

30.7ml

フィード2: (0.224m<sup>1</sup>/分) MAA  
nBMA

37.85g

イソプロパノールは、空素雰囲気下で、機械的搅拌子を装備した250ml容多頭反応器内で脱気した。次いで、モノマーを添加し、混合物を還流(80°C)

まで加熱した。次いで、ショットを添加し、フィードをシリジンポンプにより240分間かけて添加した。さらに開始剤(0.125g)を120分および240分の時点で添加した。フィードが終了した後、温度を80°Cで90分間にわたって保持した。%固形分に基づく重合率は>85%であった。

NMR組成: MAA- $\alpha$ -BMA<sub>0.9</sub>  
GPC (PMMA当量):  $M_n$  2040,  $M_w$  6210; 分散性 2.66

##### B. MAA- $\alpha$ -BMA-block-ベンジルメタクリレートの調製

MAA- $\alpha$ -nBMA化合物(2) 溶液  
(イソプロパノール中、60重量%)

30.0g

アセトン	2ml
フィード: n-ブチルメタクリレート ( $M_n$ 1040および分散性1.80を有するMAA化合物(2))	14.3g

化合物(2) および溶剤を溶剤中に溶解し、空素雰囲気下で還流まで加熱した。モノマーおよび開始剤のフィードは、180分間かけて添加した。フィードが終了した後、混合物を還流下でさらに150分間にわたって加熱した。

重合率: >87%

GPC:  $M_n$  2580,  $M_w$  4900; 分散性 1.90

#### 実施例4 7

この実施例は、実施例4 6の成功した20倍のスケールアップを説明する。

##### MAA-block-BMAの調製

メタクリル酸化合物2 <sup>a</sup>	200g
イソプロパノール	1000ml
アソビス(イソブチロニトリル)	4.01g
フィード: (1ml/分) n-ブチルメタクリレート ( <sup>a</sup> NMRからの $M_n$ 1204)	326.1g

化合物(2) および溶剤を、機械的搅拌子を装備する2L容多頭フラスコに入れ、脱気し、空素雰囲気下で還流(約80°C)まで加熱した。開始剤を单一のショットとして添加し、モノマーのフィードを開始した。約90分間の間隔で、開始剤を補給した(2gショットのAIBN)。フィードが終了した後、混合物を還流下でさらに150分間にわたって加熱した。

重合率: >95%

GPC:  $M_n$  3532,  $M_w$  5102; 分散性 1.45

イソプロパノール	9.98g
2, 2'-アソビス(2-ブタンニトリル)	0.092g
フィード: (0.202m <sup>1</sup> /分) BzMA	18.0g
イソプロパノール	15.0g

\*部分Aより

化合物(2) 溶液およびイソプロパノールは、機械的搅拌子を装備した250ml容多頭反応器に入れ、脱気し、次いで空素雰囲気下で80°Cまで加熱した。開始剤を添加し、モノマーのフィードを開始し、シリジンポンプにより180分間にわたって添加した。さらに、開始剤のアリコートを90分(0.049g)および180分(0.087g)の時点で添加した。反応を80°Cでさらに90分間にわたって保持した。%固形分に基づく重合率は>94%であった。

NMR組成: MAA- $\alpha$ -BMA<sub>0.9</sub>, block-BzMA<sub>0.1</sub>  
GPC (PMMA当量):  $M_n$  6070,  $M_w$  8770; 分散性 1.61

#### 実施例4 9

この実施例は、溶液重合によるHEMAをベースとする親水性-疎水性ブロックコポリマーの合成を説明する。

##### A. ヒドロキシエチルメタクリレート化合物(2)の調製

水	75g
ショット: HEMA	3.5g
iPrCo(III)DMG	4mg
4, 4'-アソビス(4-シアノベンタン酸)	0.140g
フィード: HEMA	31.7g
iPrCo(III)DMG	4.4mg

水は、空素雰囲気下で、機械的搅拌子を装備した250ml容多頭反応器内で脱気し、80°Cまで加熱した。次いで、開始剤のショットを添加し、モノマーのフィードをシリジンポンプにより90分間かけて添加した。フィードが終了した後、さらに開始剤(0.070g)を添加し、温度を80°Cで180分間にわたって

保持した。% 固形分に基づく重合率は > 90% であった。NMR :  $\bar{M}_n$  1550.

B. ヒドロキシエチルメタクリレート-block-メチルメタクリレートの調製

HEMA 化合物 (2) 溶液 (水中, 30%) *	30g
イソプロパノール	40g
アソビスイソブチロニトリル	0.19g
モノマー・フィード: HEMA	15.5g

\* 部分 A より

HEMA 化合物 (2) およびイソプロパノールは、機械的攪拌子を装備した 250ml 容多頭反応器内に入れ、減圧下で脱気し、次いで空素雰囲気下で 80°C まで加熱した。開始剤を添加し、モノマーのフィードを開始し、シリジンポンプにより 120 分間かけて添加した。さらに開始剤のアリコートを 90 分 (0.09g) および 180 分 (0.07g) の時点で添加した。反応を 80°C でさらに 90 分間にわたって保持した。% 固形分に基づく重合率は > 90% であった。

GPC :  $\bar{M}_n$  3620,  $M_w$  6650; 分散性 1.83

実施例 50 ~ 52

この方法は、乳化重合において付加フラグメンテーション移動剤を用いて調製される化合物 (2) からのブロックの調製を説明する。これらの試薬の使用は、広範囲にわたる末端基官能価が最終的な生成物に導入されるのを可能にする。

この配合表は、移動剤およびモノマーからのブロックコポリマーのワン・ポット合成に適合する。

メチルメタクリレート-block-ブチルメタクリレートの調製



A. MMA 化合物 (2) の調製

GPC :  $\bar{M}_n$  12600,  $M_w$  17200; 分散性 1.36

表 7. 乳化重合によるブロックコポリマー

試験番号	モノマー	移動剤*	化合物 (2)						
			分子量	$M_w$	$M_w/M_n$	分散性	$M_w$	分散性	ブロック
50	DEMA	4	MMA	5220	1.59	13600	1.36		
51	MMA	4	DEMA	5300	1.57	13600	1.43		
52	DEMA	5*	MMA	2450	1.57	24700	1.46		

\* 付加フラグメンテーション移動剤として DEMA を用いた場合。

\*\* GPC (MFR 1.0 ml/min) の値。

\*\*\* MFR で行なった場合の GPC の値。

実施例 53 ~ 56

この方法は、溶被重合により付加フラグメンテーション移動剤を用いて調製された化合物 (2) からのブロックの調製を説明する。これらの試薬の使用は、広範囲にわたるモノマーを使用可能にし、かつ種々の末端基官能価が最終生成物に導入されるのを可能にする。

A. スチレン化合物 (2) の調製

スチレン	30.10g
ブチルアセテート	10.03g
アリルスルフィド 4	1.63g
フィード 1: (0.210 ml/分) スチレン	39.98g
アリルスルフィド 4	6.67g
フィード 2: (0.063 ml/分)	

1,1'-アソビス (4-シクロヘキサンカルボニトリル) 0.283g  
ブチルアセテート 20.01g

スチレン溶液は、機械的攪拌子を装備した 250ml 容多頭反応器内で空素雰囲気下で脱気した。混合物を、空素雰囲気下で還流 (125°C) まで加熱し、フィードをシリジンポンプにより 240 分間かけて添加した。化合物 (2) は、酸性化したメタノールへの 2 回の沈殿により単離した。単離された化合物 (2) に基づく重合率は 50% であった。

GPC :  $\bar{M}_n$  1880,  $M_w$  2950; 分散性 1.57

B. スチレン-block-p-メチルスチレンの調製

水	37.5g
SDS (3% 水溶液)	3g
ショット: MMA	1.56g
アリルスルフィド 4	0.078g
4, 4'-アソビス (4-シアノベンタン酸)	0.071g
フィード 1: (0.188 ml/分) MMA	14.04g
アリルスルフィド 4	0.668g
フィード 2: (0.188 ml/分) MMA	5g
水、SDS を混合し、機械的攪拌子を装備した 250ml 容多頭反応器内で減圧下で脱気した。混合物を空素雰囲気下で 80°C まで加熱し、ショットを添加	
した。フィード 1 はシリジンポンプにより 80 分間かけて添加した。次いで、フィード 2 を 28 分間かけて添加した。フィードが終了した後、温度を 80°C でさらに 90 分間にわたって保持した。% 固形分に基づく重合率は 98% であった。	
GPC: $\bar{M}_n$ 5520, $M_w$ 8770; 分散性 1.59	

B. MMA-block-BMA の調製

MMA 化合物 (2) ラテックス 27.1g

(約 32% 固形分)\*

SDS (3% 水溶液) 1.0g

開始剤フィード: (0.316ml/分) LiSO<sub>4</sub> (0.36重量% 水溶液) 23.7g

モノマー・フィード: (0.218 ml/分) nBMA 15.5g

\* 部分 A より

MMA 化合物 (2) ラテックスおよび SDS は、250ml 容多頭反応器に入れ、減圧下で脱気し、次いで空素雰囲気下で 80°C に加熱した。開始剤およびモノマーのフィードは、70 分間にわたって並行して添加した。モノマーの添加が終了した後、反応を 80°C で 90 分間にわたって保持した。% 固形分に基づく重合率は 98% であった。

ステレン化合物 (2) \*

4.02g

ブチルアセテート

3.53g

p-メチルスチレン

0.46g

開始剤フィード: (0.0177 ml/分)

1,1'-アソビス (4-シクロヘキサンカルボニトリル) 0.108g

ブチルアセテート 25.13g

モノマー・フィード: (0.0132ml/分) p-メチルスチレン 19.01g

\* 部分 A より

ステレン化合物 (2) およびブチルアセテートは、空素雰囲気下で 100ml 容多頭反応器に入れ、還流 (約 125°C) まで加熱した。10 分後、p-メチルスチレンを添加した。次いで、開始剤およびモノマー・フィードを開始し、24 時間かけて添加した。モノマー消費に基づく重合率は 84% であった。

GPC:  $\bar{M}_n$  9500,  $M_w$  24620; 分散性 2.59 (化合物 (2) ピークを含む)

表 8. 溶液重合によるスチレンブロックコポリマー

試験番号	モノマー	移動剤*	化合物 (2)						
			分子量	$M_w$	分散性	$M_w$	分散性	ブロック	分子量
53	pBMS	4	1280	1.59	17260	1.61	BAc	90	
54	nBMA	4	1280	1.59	9120	1.43	MEK	80	
55	nBMA	4	1280	1.59	17930	1.62	BAc	60	
56	nBMA	5	2320	1.55	16970	1.42	MEK	50	

\* 付加スチレンブロックメタクリレートを用いて調製された化合物。

\*\* GPC (MFR 1.0 ml/min) の値。

\*\*\* 分子 (2) からラブロブへのよそり重合率。モノマー・合計は > 80%。

実施例 57 ~ 64

これらの実施例は、メタクリレート系ダイマーおよびトリマーから選ばれるビニル化合物 (2) を用いた溶被重合による狭い分散性ブロックコポリマーおよびホモポリマーの調製のための一般化した方法を記載する。

この重合のための一般的な操作は、選択したモノマー (i) およびフリーラジカル開始剤 (iii) を不飽和移動剤 (2) へ、モノマー濃度の過度の増加 (build up) を回避する速度でゆっくりと添加することである。重合が開始する前に、少

量のモノマーを移動剤に添加してもよい。

重合反応は、(2)を含有する反応器を所望の温度まで加熱することにより開始され、モノマーおよびラジカル開始剤の段階的および連続的なフィードを開始する。

重合時間の長さは、選ばれた温度および所望のポリマーの分子量に依存する。温度が高い程、早いモノマーのフィード速度が可能になり、時間が短縮される。

開始剤の選択は、使用される温度に依存する。溶剤中の開始剤またはモノマーの幾つかと混合した開始剤を、調節された速度のフィーダーボンブにより添加することは簡便である。

この方法において、開始剤の量により、ポリマーの分子量は制限を受けない。

(2)の不飽和末端の反応は、重合の程度を調節する。フリーラジカル開始剤のモル比は、通常は、この方法で用いられる(2)のモル数の1.5~2.0%未満に設定される。

以下の表は、特定のポリマーの幾つか、およびこの操作を用いて実施されたそれらの重合条件を説明する。

表9: 溶液法の条件

実験番号	ビニル 基濃度	モノマー	温度 (°C)	開始剤	重合時間 (hr)	コメント
57	MMA <sub>0.5</sub>	MMA		VAZO 52 4.29 gms		開始時間 250 ml EAe
	100 gms	500 gms	60	300 ml EAe	29.8	
58	MMA <sub>0.5</sub>	30:70 GMA/CHMMA		VAZO 52 13.1 gms		開始時間 30g のジ- 酢酸
	90 gms	1400 gms	60	186 ml EAe	30	混合物
59	MMA <sub>0.5</sub>	GMA		VAZO 52 10.4 gms		開始時間 16g のGMA
	90 gms	322 gms		250 ml EAe	29.4	
	50:50 MMA/CHMMA	710 gms	60			GMA を混合し CHMMA が 完全な形で溶解
60	MMA <sub>0.5</sub>	30:70 GMA/CHMMA		VAZO 52 12.5 gms		開始時間 30g のジ- 酢酸
	200 gms	1115 gms	100-122	228 ml EAe	9.7	混合物
61	GMA <sub>0.2</sub>	15.6:84.4 EDMA/CHMMA		VAZO 52 21.7 gms		開始時間 15g のジ- 酢酸
	1460 gms	1460 gms	120	346 ml EAe	16.5	混合物
62	GMA <sub>0.2</sub>	12:26:62 EDMA/GMA/CHMMA		VAZO 52 11.6 gms		開始時間 12g のジ- 酢酸
	557 gms	130		204 ml EAe	11.5	
63	GMA <sub>0.2</sub>	23:32:37 EDMA/GMA/CHMMA		VAZO 52 12.8 gms		開始時間 23g のジ- 酢酸
	753 gms	120		203 ml EAe	24	
64	GMA <sub>0.2</sub>	10:32:58 EDMA/GMA/CHMMA		VAZO 52 12.8 gms		開始時間 10g のジ- 酢酸
	453 gms	140	6.8 gms		9.7	

表10は、表9で説明した重合の概要である。

表10: 溶液法により製造される狭い多分散性ポリマーの概要

実験番号	ポリマーの性質	Mn(GPC結果)	分散性
57	MMA <sub>0.5</sub>	2700	1.58
58	MMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub> /CHMMA <sub>0.5</sub> /EDMA <sub>0.5</sub> /MMA <sub>0.5</sub>	4970	1.44
59	MMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub> /EDMA <sub>0.5</sub> /CHMMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub>	6800	1.48
60	MMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub> /EDMA <sub>0.5</sub> /CHMMA <sub>0.5</sub>	2170	1.44
61	CHMMA/EDMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub>	3360	1.45
62	CHMMA/EDMA <sub>0.5</sub> /EDMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub>	3420	1.3
63	CHMMA/EDMA <sub>0.5</sub> /EDMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub>	4560	1.49
64	CHMMA/EDMA <sub>0.5</sub> /EDMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub> /GMA <sub>0.5</sub>	2250	1.43

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Item No. Application No. PCT/US 95/14428
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F2/38		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED International documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F		
Documentation searched other than international documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO,A,95 12568 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 11 May 1995 see the whole document	1-10
A	EP,A,0 261 942 (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 30 March 1988 see claims 1-14	1
A	EP,A,0 597 747 (RHONE-POULENC CHIMIE) 18 May 1994 see claims 1-7	1
A	WO,A,92 09639 (BAUSCH & LOMB INCORPORATED) 11 June 1992 see claims 1-16	1
	---	-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"C" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is used to establish the publication date of another claim or other special reasons (as specified)</p> <p>"D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be carried out without explicitly referring to inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, and such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 18 March 1996		Date of mailing of the international search report - 4. 04. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 3018 Patentamt 2 NL - 2233 AH Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Te. 31 651 000 ext. Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Permentier, W

Form PCT/ISA/21 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Item No Application No PCT/US 95/14428
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 22355 (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 11 November 1993 cited in the application see claims 1-68	1
Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			International Application No.	
Information on patent family members			PCT/US 95/14428	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO-A-9512568	11-05-95	AU-B- 8054494	23-05-95	
EP-A-261942	30-03-88	AU-B- 595065 AU-B- 7885687 CA-A- 1313922 DE-A- 3771819 JP-A- 63095215 US-A- 5028677	22-03-90 31-03-88 23-02-93 05-09-91 26-04-88 02-07-91	
EP-A-597747	18-05-94	FR-A- 2697848 AT-T- 133940 FI-A- 934953 US-A- 5395983	13-05-94 15-02-96 11-05-94 07-03-95	
WO-A-9209639	11-06-92	CA-A- 2095646 CN-A- 1061978 EP-A- 0559784 JP-T- 6503114 US-A- 5177165	28-05-92 17-06-92 15-09-93 07-04-94 05-01-93	
WO-A-9322355	11-11-93	US-A- 5264538 AU-B- 4230993 AU-B- 4231093 CA-A- 2134868 CA-A- 2134870 EP-A- 0638097 JP-T- 7506392 JP-T- 7506393 WO-A- 9322351 US-A- 5371151 US-A- 5362826	23-11-93 29-11-93 29-11-93 11-11-93 11-11-93 15-02-95 13-07-95 13-07-95 11-11-93 06-12-94 08-11-94	

Form PCT/ISA/20 (patent family search) (July 1992)

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 08 F 20/54		C 08 F 20/54
293/00		293/00
// C 08 F 2/00		2/00
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG , CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, U G), AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, C A, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP , KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, R O, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA , US, UZ, VN		
(72) 発明者 モウド, グレム オーストラリア 3791 ヴィクトリア州 カリスター モンバルク ロード 137		
(72) 発明者 モウド, キャサリン, ルイーズ オーストラリア 3791 ヴィクトリア州 カリスター モンバルク ロード 137		
(72) 発明者 クルスティーナ, ジュリア オーストラリア 3196 ヴィクトリア州 チャルシー エルシー グローヴ 16ビー		
(72) 発明者 リザード, エッティオ オーストラリア 3150 ヴィクトリア州 ホイーラーズ ヒル アレックス アヴェ ニュ 26		
(72) 発明者 バージ, チャールズ, トーマス アメリカ合衆国 19810-1607 デラウェ ア州 ウィルミントン ポックスウッド ドライブ 2621		
(72) 発明者 ダーリン, トーマス, ロバート アメリカ合衆国 19810-1301 デラウェ ア州 ウィルミントン パーチ ノール ロード 17		